

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-207082

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.Cl.

C09D 1/00  
B01J 27/24  
B01J 35/02

(21)Application number : 2000-017634

(22)Date of filing : 26.01.2000

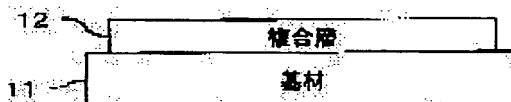
(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(72)Inventor : OWAKI TAKESHI  
MORIKAWA KENJI  
ASAHI RYOJI  
SHIGA TAKAHIRO  
TAGA YASUNORI

## (54) HYDROPHILIC MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalytic hydrophilic material for practical purposes which responds to visual light rays.  
SOLUTION: A film of a photocatalytic substance having a Ti-O-N of Ti-O-S structure is formed on a substrate 11, and then, a water-storing substance composed of SiO<sub>2</sub>, or the like, is mixed with the film to form a composite layer 12. By doping titanium oxide with nitrogen or sulfur, the composite film absorbs visible light rays having longer wavelengths than the wavelengths of ultraviolet rays to enable formation of an electron and a positive hole. These electron and positive hole react with water present in the water-storing substance to form a hydroxyl ion, or the like, and a hydrophilic hydroxyl group is formed in the surface of the material. The hydroxyl group thus produced forms a very wettable state to water to exhibit hydrophilicity.



実施形態1の構成

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydrophilic material which can form a layer on a substrate including the photocatalyst matter which comes to arrange a nitrogen atom a nitrogen atom at the grain boundary of the polycrystal aggregate of doping or a titanium oxide crystal between the grids of substitution and a titanium oxide crystal by the nitrogen atom for a part of oxygen site of a titanium oxide crystal, and the effusion nature matter which has effusion nature.

[Claim 2] Hydrophilic material which can form a layer on a substrate including the photocatalyst matter which comes to arrange a sulfur atom a sulfur atom at the grain boundary of the polycrystal aggregate of doping or a titanium oxide crystal between the grids of substitution and a titanium oxide crystal by the sulfur atom for a part of oxygen site of a titanium oxide crystal, and the effusion nature matter which has effusion nature.

[Claim 3] It is a hydrophilic material in which the aforementioned effusion nature matter contains a silicon oxide at least in a hydrophilic material according to claim 1 or 2.

[Claim 4] It is a hydrophilic material which the aforementioned photocatalyst matter and the effusion nature matter are compounded in a hydrophilic material according to claim 1 or 2, and is formed in one compound layer.

[Claim 5] Hydrophilic material which made at least one sort of co-catalyst matter of Pt, Pd, nickel, RuOX, NiOX, and the SnOX(es) support near the front face of the aforementioned compound layer in a hydrophilic material according to claim 4.

[Claim 6] It is a hydrophilic material to which the photocatalyst matter and the effusion nature matter are formed in in layers in a hydrophilic material according to claim 1 or 2, respectively, and the laminating of these is carried out.

[Claim 7] Hydrophilic material which made the border area of a photocatalyst matter layer and an effusion nature matter layer support at least one sort of co-catalyst matter of Pt, Pd, nickel, RuOX, NiOX, and the SnOX(es) in a hydrophilic material according to claim 6.

[Claim 8] Hydrophilic material which has the layer which consists of titanium oxide between the aforementioned photocatalyst matter layer and an effusion nature matter layer in a hydrophilic material according to claim 6.

[Claim 9] Hydrophilic material which is characterized by providing the following and which can form a layer on a substrate including the effusion nature matter. The 1st matter chosen at least one sort from Ti, Zn, and Sn. The 2nd matter chosen at least one sort from V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt, and Pd. Photocatalyst matter which comes to arrange a nitrogen atom or a sulfur atom a nitrogen atom or a sulfur atom on the grain boundary of doping or the polycrystal aggregate of a multiple oxide between substitution and the grid of a multiple oxide by the nitrogen atom or the sulfur atom for a part of oxygen site of these multiple oxides. Effusion nature.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a hydrophilic material which occurs a photocatalysis in the light and demonstrates a hydrophilic property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, many things, such as TiO<sub>2</sub> (titanium oxide : titania), CdS (sulfuration cadmium NIUMU), WO<sub>3</sub> (tungstic trioxide), and ZnO (zinc oxide), are known as a photocatalyst material. Such photocatalyst material absorbs light and generates an electron and an electron hole. Therefore, those oxidation-reduction reactions can give antibacterial, an antifouling property, fog resistance, etc. to a front face. Here, what is put in practical use as a photocatalyst till present is only TiO<sub>2</sub>. This is because TiO<sub>2</sub> is excellent in the viewpoint of toxicity and the stability (acid resistance, alkali resistance, etc.) of the material itself compared with other materials. Moreover, in titanium oxide, I hear that the anatase structure has more high photocatalyst activity, and they are used. [ many ] For example, in JP,2756474,B, a No. 2865065 official report, etc., fundamentally, this anatase type titania and the silica (SiO<sub>2</sub>) of effusion nature (hydrophilic property) were compounded, or the laminating was carried out, and the hydrophilic property is realized.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, an absorbable light is restricted to ultraviolet radiation and the titania had the problem that neither sunlight nor fluorescent lamp light could be used efficiently. That is, the band gap of anatase type titanium oxide presents photocatalyst activity only by ultraviolet rays with a wavelength of 380nm or less by about 3.2eV. For this reason, although there was activity under sunlight a little, it was completely difficult in the about 400nm ~ 800nm light to acquire the effect of hydrophilicity sufficient in in the car [ for which do not have activity and the fluorescent lamp and the lamp are used / the interior of a room or in the car ].

[0004] What was indicated by JP,9-262482,A is known as titanium oxide which improved this fault. In this official report, the ion implantation of the metals, such as Cr (chromium) and V (vanadium), is carried out to a titania, the optical absorption also of the visible region is carried out, and it enables photocatalyst operation. However, although there will be much reports from the first half of the 1970s about doping of Cr, V, etc., in these reports, it has not supposed that operation by the light was attained, and JP,9-262482,A is making [ which is called an ion implantation ] the technique of doping, such as Cr and V, special, and enables operation in the light.

[0005] And although ion-implantation is a method generalized in semiconductor industry, equipment is large-scale, and operation cost is also very high and it is difficult [ it ] to apply to manufacture of the photocatalyst of versatility as it is.

[0006] Moreover, in JP,10-310653,A, the hydrophilic member to which the optical absorption also of the visible region was carried out, and it enabled photocatalyst operation is proposed using the optical semiconductor material of WO<sub>3</sub> or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grade. However, the material proposed here does not have chemical stability, is eluted with an acid or alkaline solution, and is lacking in practicality.

[0007] this invention is made in view of the above-mentioned technical problem, is a light catalytic hydrophilic material which functions by the light, and aims at offering a practical thing.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention is characterized by the ability to form a layer on a substrate including the photocatalyst matter which comes to arrange a nitrogen atom a nitrogen atom on the grain boundary of the polycrystal aggregate of doping or a titanium oxide crystal between the grids of substitution and a titanium oxide crystal by the nitrogen atom for a part of oxygen site of a titanium oxide crystal, and the \*\*\*\*\* matter which has \*\*\*\*\*.

[0009] Moreover, this invention is characterized by the ability to form a layer on a substrate including the photocatalyst matter which comes to arrange a sulfur atom a sulfur atom on the grain boundary of doping or the polycrystal aggregate between substitution and a grid by the sulfur atom for a part of oxygen site of a titanium oxide crystal, and the \*\*\*\*\* matter which has \*\*\*\*\*.

[0010] By doping nitrogen or sulfur to titanium oxide, the valence band of the semiconductor which oxygen governs is influenced, a new energy level is formed inside the band gap of TiO<sub>2</sub> oxide, and a band gap becomes narrow. Consequently, the light of long wavelength is also absorbed and it becomes possible from ultraviolet rays to generate an electron and an electron hole. These generated electrons and electron holes react with the water contained in the \*\*\*\*\* matter, and generate a hydroxide ion etc. This generated hydroxyl group forms in the front face of the light catalytic matter and the \*\*\*\*\* matter the state of being very easy to get wet to water, and discovers a hydrophilic property. Furthermore, the generated electron and an electron hole disassemble the organic substance adhering to the front face etc. Moreover, since the light catalytic matter of this invention is chemically used based on stable TiO<sub>2</sub>, it has the resistance to environment.

[0011] Moreover, it is suitable for the aforementioned \*\*\*\*\* matter that a silicon oxide is included at least. A silicon oxide is the \*\*\*\*\* matter, a hydrophilic property is not only improvable, but it is hard also in degree of hardness, and its mechanical strengths of the layer itself, such as abrasion resistance, improve.

[0012] Moreover, it may be compounded, the aforementioned photocatalyst matter and the \*\*\*\*\* matter may be formed in one compound layer, it may be formed in layers, respectively, and the laminating of these may be carried out. Also in which composition, sufficient hydrophilic ability can be obtained according to the synergism of the photocatalyst matter and the \*\*\*\*\* matter.

[0013] Moreover, it is suitable to make at least one sort of co-catalyst matter of Pt, Pd, nickel, RuOX, NiOx, and the

SnOx(es) support, or to make the border area of a photocatalyst matter layer and a \*\*\*\*\* matter layer support at least one sort of co-catalyst matter of Pt, Pd, nickel, RuOX, NiOx, and the SnOx(es) near the front face of the aforementioned compound layer.

[0014] These co-catalysts have the function which catches an electron or an electron hole. Therefore, by arranging this, the reunion of an electron and an electron hole can be prevented and degradation of a photocatalyst function can be prevented.

[0015] It is suitable between the aforementioned photocatalyst matter layer and a \*\*\*\*\* matter layer to have the layer which consists of titanium oxide. Titanium oxide is the very suitable matter to demonstrate a hydrophilic property, and can aim at hydrophilic improvement by including the layer of titanium oxide.

[0016] Moreover, the 1st matter with which at least one sort of this inventions were chosen from Ti, Zn, and Sn, The 2nd matter chosen at least one sort from V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt, and Pd, A nitrogen atom or a sulfur atom replaces a part of oxygen site of these multiple oxides. It is characterized by the ability to form a layer on a substrate including the photocatalyst matter which comes to arrange a nitrogen atom or a sulfur atom a nitrogen atom or a sulfur atom on the grain boundary of doping or the polycrystal aggregate of a multiple oxide between the grids of a multiple oxide, and the \*\*\*\*\* matter which has \*\*\*\*\*.

[0017] As photocatalyst matter, not only a titania but ZnO and SnOX can be used, by doping transition metals, such as nitrogen or sulfur, and V, Cr, also about these, a valence band receives influence in the conduction band row of a semiconductor, a new energy level is formed inside the band gap of a metallic oxide, and a band gap becomes narrow. Therefore, the light to absorb can be shifted to a long wavelength side, and the more suitable hydrophilic ability as a light of operation can be demonstrated for the light.

[0018]

[Embodiments of the Invention] "Operation form 1" drawing 1 is drawing showing the composition of the operation form 1. The compound layer 12 of the photocatalyst matter and \*\*\*\*\* is formed in the front face of a base material 11. This compound layer 12 has Ti-O-N which replaced a part of site of the oxygen of a titanium oxide crystal with nitrogen or sulfur, or Ti-O-S composition, is a compound layer which compounded the photocatalyst matter which discovers a photocatalyst operation in a light region, and \*\*\*\*\* such as SiO<sub>2</sub> and SiO, and shows a hydrophilic property.

[0019] Sheet glass, a ceramic substrate, etc. can be used for a base material 11. Moreover, the photocatalyst matter which constitutes the compound layer 12 has fundamentally the structure where a part of oxygen site of a titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) crystal was replaced by nitrogen or sulfur. In addition, the composition that a nitrogen atom or sulfur was arranged on the grain boundary of the structure where nitrogen or sulfur was doped between the grids of a titanium oxide crystal, or the polycrystal aggregate may be used, and these may be intermingled.

[0020] However, Ti, and N or S has the direct chemical bond. For example, in Ti-O-N, a nitrogen atom shows the peak which originates in Ti-N combination near 396-397eV in the measurement result of 1s husks of the nitrogen N by XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) using the Mg-Kalpha X-ray.

[0021] Moreover, the composition ratio of Ti-O-N or Ti-O-S is 0<(N or S)<13%. A rutile or an anatase is sufficient as a titanium oxide crystal. Moreover, the effusion matter may be a material to which the water of SiO<sub>2</sub>, SiO, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade tends to stick, and crystallinity or a non-fixed form is sufficient as structure.

[0022] These photocatalyst matter and the effusion matter are compounded, and the compound layer 12 is formed in the front face of a base material 11. Here, as for both the ratios to compound, the photocatalyst matter should just be contained further 5 to 95% that the photocatalyst matter and the effusion matter should just be contained. In addition, when forming the compound layer 12, the crystallinity of the photocatalyst matter needs to be held.

[0023] Since the photocatalyst matter absorbs a part of light when applying the hydrophilic material of this operation gestalt to the use which the lights, such as a mirror and a windowpane, penetrate especially, it is desirable to use a transparent material of SiO<sub>2</sub> grade for the effusion matter, and to adjust transparency and coloring nature with thickness and a compound ratio.

[0024] Next, the case of Ti-O-N which is an example of the manufacture method of the operation gestalt 1, and the compound layer 12 of SiO<sub>2</sub> is explained.

[0025] First, nitrogen is doped for crystalline TiO<sub>2</sub> particle with 700-degree-C heat treatment under ammonia atmosphere. The colloidal silica of the particle and inorganic binder is mixed, and application liquid is produced, using water and ethanol as a solvent. The compound layer 12 is formed in the front face of a base material 11 for this solution an application, a spray, or by carrying out dipping. It is made to stabilize by performing 150-degree C heat treatment after room temperature dryness after that.

[0026] Moreover, in the sol gel process and other particle producing method, as long as an Ti-O-N particle is the method by which a part of oxygen site of a titanium oxide crystal is replaced by the nitrogen atom, you may produce it by what method.

[0027] The same is said of the case of sulfur introduction. However, even if nitrogen and sulfur mix in titanium oxide in the state combined with oxygen, for example, an integrated state like NO<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub>, light responsibility like this invention cannot be discovered.

[0028] Not only by ultraviolet radiation but by light incidence with a wavelength of 400nm or more, a photocatalyst function is discovered and a front face hydrophilicity-izes the compound layer 12 of this operation form produced as mentioned above. Furthermore, as a result, dirt prevention and fog resistance are stably maintainable. And since it is not an expensive method like an ion implantation, it can manufacture cheaply.

[0029] Therefore, the glass-plate material for construction, a mirror, the sheet glass for vehicles, a mirror, etc. can use especially the light response hydrophilic material of this invention for the use which can demonstrate a hydrophilic property by light irradiation also in the environment where ultraviolet rays the interior of a room and in the car do not hit.

[0030] "Operation form 2" drawing 2 is drawing showing the composition of the operation form 2. With this operation form 2, it has the composition which \*\*\*\*\*(ed) any one or more kinds of co-catalysts 13 of Pt, Pd, nickel, RuOx, NiOx, and SnOx in the composition of the operation form 1. By the co-catalyst 13, the photocatalyst activity not only to ultraviolet radiation but the light improves. This has fundamentally the function in which these co-catalysts catch an electron or an electron hole, and depends it on the reunion of the electron generated by the photocatalysis and an electron hole being prevented.

[0031] "Operation form 3" drawing 3 is drawing showing the composition of the operation form 3. The photocatalyst matter layer 14 is formed in the front face of a base material 11. This photocatalyst matter layer 14 has Ti-O-N which

replaced a part of site of oxygen by the titanium oxide crystal with nitrogen or sulfur, or Ti-O-S composition, and discovers a photocatalyst operation in a light region. On this photocatalyst matter layer 14, the light of SiO<sub>2</sub> grade is penetrated and \*\*\*\*\* 15 of \*\*\*\*\* is formed.

[0032] The photocatalyst matter layer 14 consists of photocatalyst matter of the operation gestalt 1, and has fundamentally the structure where a part of oxygen site of a titanium oxide crystal was replaced by nitrogen or sulfur. In addition, the composition that a nitrogen atom or sulfur was arranged on the grain boundary of the structure where nitrogen or sulfur was doped between the grids of a titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) crystal, or the polycrystal aggregate may be used, and these may be intermingled.

[0033] Moreover, the composition ratio of Ti-O-N or Ti-O-S is  $0 < (N \text{ or } S) < 13\%$ . A rutile or an anatase is sufficient as a titanium oxide crystal. Moreover, a translucency and the effusion matter layer 15 are material to which the light of SiO<sub>2</sub>, SiO, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade is penetrated (not carrying out even if it penetrates is also good as for ultraviolet rays), and water tends to stick. Crystallinity or a non-fixed form is sufficient as structure. Moreover, it may not be a homogeneous layer as shown in [drawing 3](#), and it does not matter even if irregular. In addition, it receives visible and the need of being a translucency is for starting a photocatalysis in the photocatalyst matter layer 14. The thickness of this translucency and the effusion matter layer 15 is related to the electron generated in the photocatalyst matter layer 14, and the distance which can move in an electron hole. That is, 2nm or more and 100nm or less are suitable.

[0034] Next, an example of the manufacture method of the operation gestalt 3 is explained. Here, the method which used the sputtering method is shown. Base-material 11 prepared front faces, such as a glass plate, are washed, into the vacuum chamber of a sputtering system, with TiO<sub>2</sub> target and SiO<sub>2</sub> target, it sets and evacuation is carried out. After exhausting to a predetermined degree of vacuum, inert gas and nitrogen gas, such as Ar, are introduced, the spatter of the TiO<sub>2</sub> target is carried out in plasma (Ar+N<sub>2</sub>), and an Ti-O-N layer is formed in a base-material front face. Then, the inside of a vacuum chamber, or once taking out in air, it heat-treats at 550 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. The photocatalyst matter layer 14 is crystallized with this heat treatment. And on the base material 11 in which the crystallized photocatalyst matter layer 14 was formed, the spatter of the SiO<sub>2</sub> target is carried out in plasma (Ar+O<sub>2</sub>) into a sputtering system, and it forms the SiO two-layer which is a translucency and the effusion matter layer 15.

[0035] Moreover, you may produce the operation gestalt 3 which is this laminated structure by another technique, such as a sol gel process. The same is said of the case of sulfur introduction. However, even if nitrogen and sulfur mix in titanium oxide in the state combined with oxygen, for example, an integrated state like NO<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub>, light responsibility like this invention cannot be discovered.

[0036] A photocatalyst function is discovered in the photocatalyst matter layer 14 with not only ultraviolet radiation but light incidence with a wavelength of 400nm or more, and the front face of a translucency and the effusion matter layer 15 hydrophilicity-izes this invention produced as mentioned above. Furthermore, as a result, dirt prevention and fog resistance are stably maintainable. Moreover, since front faces are a translucency and the effusion matter layer 15, if a hard material like SiO<sub>2</sub> and SiO as a material is chosen, abrasion resistance etc. will improve further.

[0037] "Operation gestalt 4" [drawing 4](#) is drawing showing the composition of the operation gestalt 4. It is drawing showing the composition which \*\*\*\*(ed) any one or more kinds of co-catalysts 13 of Pt, Pd, nickel, RuOx, NiOx, and SnOx on the photocatalyst matter layer 14 in the composition of the operation gestalt 3 with this operation gestalt 4. By the co-catalyst 13, the photocatalyst activity not only to ultraviolet radiation but the light improves.

[0038] "Operation gestalt 5" [drawing 5](#) is drawing showing the composition of the operation gestalt 5. The photocatalyst matter layer 14 is formed in the front face of a base material 11. The titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) crystal layer 16 is formed on this photocatalyst matter layer 14, and the light of SiO<sub>2</sub> grade is further penetrated on it, and the matter layer 15 of effusion nature is formed.

[0039] The photocatalyst matter layer 14 has Ti-O-N or Ti-O-S composition which a part of oxygen site of a titanium oxide crystal replaced with nitrogen or sulfur, and a photocatalyst operation is discovered in a light region. In addition, the composition that a nitrogen atom or sulfur was arranged on the grain boundary of the structure where nitrogen or sulfur was doped between the grids of TiO<sub>2</sub> crystal, or the polycrystal aggregate may be used, and these may be intermingled. Moreover, the composition ratio of Ti-O-N or Ti-O-S is  $0 < (N \text{ or } S) < 13\%$ . A rutile or an anatase is sufficient as a titanium oxide crystal.

[0040] The titanium oxide crystal layer 16 is the anatase or rutile type crystal structure. Moreover, although the photocatalyst matter layer 14 and the titanium oxide crystal layer 16 are illustrating the laminated structure in [drawing 5](#), both interface may not be clear in them. That is, the structure which nitrogen or sulfur increases is sufficient, so that it is close to a base material 11. A part of the light or ultraviolet radiation of SiO<sub>2</sub>, SiO, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade penetrates a translucency and the effusion matter layer 15, and they are the adsorptivity material of water. Crystallinity or a non-fixed form is sufficient as structure. Moreover, it does not matter even if forbidden-band width of face is smaller than 3.2eV of a titania and it is large. However, it is necessary to be a translucency. This is for absorbing the light in the photocatalyst matter layer 14, and causing catalytic reaction in the TiO<sub>2</sub> crystal layer 16. Moreover, the thickness of this translucency and the effusion matter layer 15 is related to the electron generated in the photocatalyst matter layer 14, and the distance which can move in an electron hole. That is, 2nm or more and 100nm or less are suitable.

[0041] "Operation gestalt 6" [drawing 6](#) is drawing showing the composition of the operation gestalt 6. It is drawing showing the composition which \*\*\*\*(ed) any one or more kinds of co-catalysts 13 of Pt, Pd, nickel, RuOx, NiOx, and SnOx on the photocatalyst matter layer 14 in the composition of the operation gestalt 5 with this operation gestalt 6. By the co-catalyst 13, the photocatalyst activity not only to ultraviolet radiation but the light improves.

[0042] The "operation gestalt 7" operation gestalt 7 is set in the composition of the operation gestalten 1-6. by using as M1-M2-O-N or an M1-M2-O-S (M1= -- Ti, Zn, Sn; M2=V, and Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt and Pd) crystal layer the photocatalyst matter which discovers a photocatalyst operation in a light region Furthermore, it is a hydrophilic material which formed the visible optical-absorption field into long wavelength, and raised the photocatalyst property.

[0043] Here, M1-M2-O-N or M1-M2-O-S structure is the structure where a part of oxygen atom site was fundamentally replaced with M2 atom by nitrogen or sulfur for a part of site of M1 in the crystal structure of M1-O again. Thus, by replacing a part of cation by M2, and replacing a part of oxygen grid by the nitrogen atom or sulfur, according to both compound interaction, the crystal structure is stable and it becomes the band structure which can absorb the light to the wavelength of about 600 morenm.

[0044] The addition of M2 is  $0 < M2 < 5\%$ . Moreover, the addition of N or S is  $0 < (N \text{ or } S) < 13\%$ .

[0045]

[Example] The "example 1" example 1 is a hydrophilic material corresponding to the operation gestalt 1. On a soda-lime-glass substrate, the compound layer which compounded the photocatalyst matter and SiO<sub>2</sub> of effusion nature is formed. Here, the photocatalyst matter has the Ti-O-N composition which replaced a part of site of the oxygen of a titanium oxide crystal with nitrogen, and discovers a photocatalyst operation in a light region.

[0046] An example of the manufacture method is shown below. The soda-lime-glass board was prepared as a base material, and the usual backwashing by water and organic washing were performed. On the other hand, the anatase type crystallinity titanium oxide powder of commercial elegance was heat-treated at 700 degrees C of ammonia atmosphere, and the titanium oxide powder which made nitrogen contain was produced. It considered as the application solution using colloidal silica by using this powder for example, as an inorganic binder, using water and ethanol as a solvent. The aforementioned base material was made to apply and dry this application solution, and heat treatment among [ of 150 degrees C ] air was carried out. The spray method or the dipping coat method was used as the method of application. 200-400nm was applied as thickness.

[0047] Next, it evaluated with the example of comparison about the hydrophilic ability and the wear-resistant property of this example. That is, Ti-O-N (TiON) which is the photocatalyst matter as an example 1-1 to 1-3, and the thing which changed the rate of SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>) which is the effusion matter were examined, in the example 1-4 (it corresponds to the operation gestalt 2), Co-catalyst Pt was added and the exposure of the light was set to other one half. Moreover, example of comparison 1-A is the compound layer of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and other conditions made it the same as that of an example 1-1 to 1-3.

[0048] The hydrophilic ability (contact angle) of each example and abrasion resistance are shown in Table 1. While hydrophilic ability was hit and hit it to the fluorescent lamp (however, light with a wavelength of 400nm or less cut) indoors after producing a hydrophilic material here, the contact angle value of water after 20 day passes estimated. Moreover, abrasion resistance performed 1000 Taber abrasion tests of 200g load, made O the case where a subsequent overcast-sized value did not have degradation of 5% or less and hydrophilicity, and made except [ it ] x.

[0049]

[Table 1]

番号	実施形態		接触角	耐摩耗性
	光触媒	蓄水物質		
実施例1-1	TiON (50%)	SiO <sub>2</sub> (50%)	5度以下	○
実施例1-2	TiON (30%)	SiO <sub>2</sub> (70%)	5度以下	○
実施例1-3	TiON (70%)	SiO <sub>2</sub> (30%)	5度以下	○
実施例1-4 (Pt 担持)	TiON (50%)	SiO <sub>2</sub> (50%)	5度以下	○
比較例1-A	TiO <sub>2</sub> (50%)	SiO <sub>2</sub> (50%)	15度	x

In the example 1-1 to 1-3, it is maintained under light irradiation of sufficient hydrophilic ability, and also has abrasion resistance so that clearly from this table 1. On the other hand, hydrophilic ability was not maintained and it was not satisfied with the conventional anatase titania (TiO<sub>2</sub>) of the example of comparison, and the combination of SiO<sub>2</sub> about abrasion resistance, either.

[0050] Furthermore, it was made Pt thickness, and \*\*\*\*(ed) 0.2nm, and, also in one half, the irradiation quantity of light of the light showed the same hydrophilicity as an example 1-1 to 1-3 and the wear-resistant ability of an example 1-1 with a hydrophilic material of the example 1-4 which Ti-O-N made 50% and SiO<sub>2</sub> made 50%.

[0051] The "example 2" example 2 is a hydrophilic material corresponding to the operation gestalt 3. It is a hydrophilic material which has Ti-O-N composition, formed the photocatalyst matter layer which discovers a photocatalyst operation in a light region on SiO<sub>2</sub> glass or the borosilicate glass base material, is a translucency and formed SiO<sub>2</sub> or the SiO layer of effusion nature on it further.

[0052] Below, an example of the manufacture method is explained. This example shows the example produced using the multi-target sputtering system.

[0053] The schematic diagram of a sputtering system is shown in drawing 7. 21 -- a chamber main part and 22 -- a substrate electrode holder and 23 -- a base material and 24 -- TiO<sub>2</sub> target and 25 -- SiO<sub>2</sub> target, and 26 and 27 -- for inactive chemical cylinders, such as Ar, and 32, as for an oxygen chemical cylinder and 36, an evacuation mouth, and 34 and 35 are [ a target shutter, and 28, 29 and 30 / the variable leak bulb of inert gas, such as Ar., nitrogen gas, and oxygen gas, and 31 / a nitrogen chemical cylinder and 33 ] a matching box and

[0054] Surface washing of SiO<sub>2</sub> glass or the borosilicate glass substrate was carried out, and it considered as the base material. First, the base material was set to the substrate electrode holder 22, and evacuation of the chamber main part 21 was carried out through the evacuation mouth of 36 to the 10-5Pa base. Ar and nitrogen gas were introduced into the chamber main part 21 through the variable leak bulbs 28 and 29 from bombs 31 and 32. The ratio of the nitrogen at this time is 40%, and was introduced to the pressure of 5x10 to 1 Pa. Then, RF power was supplied and TiO<sub>2</sub> target 24 was made to carry out RF electric discharge from the RF power supply 35 through a matching box 34. The regular time shutter 26 was opened, spatter membrane formation of the Ti-O-N layer was carried out, electric discharge was stopped, and the mixed gas of Ar and nitrogen was exhausted.

[0055] Then, the base material was heat-treated at the temperature of 550 degrees C, and the Ti-O-N layer was crystallized. Next, Ar and oxygen were introduced into the chamber main part 21 through the variable leak bulbs 28 and 30 from the bomb of 31 and 33. The ratio of the oxygen at this time is 5%, and was introduced to the pressure of 5x10 to 1 Pa. Then, RF power was supplied and SiO<sub>2</sub> target 25 was made to carry out RF electric discharge from the RF power supply 35 through a matching box 34. The regular time shutter 27 was opened, spatter membrane formation of

the SiO two-layer was carried out, electric discharge was stopped, and the mixed gas of Ar and oxygen was exhausted. [0056] Composition of an Ti-O-N layer is 31O67N 2 and 100nm of thickness of Ti, and SiO two-layer thickness could be 20nm. In addition, when a SiO layer was formed, it carried out by installing a SiO target instead of SiO2 target. [0057] Next, it evaluated with the example of comparison about the hydrophilic ability and the wear-resistant property of this example 2-1 to 2-4. In addition, in the example 2-1 to 2-3, what changed the thickness of SiO2 (SiO2) layer which is an effusion matter layer was examined, in the example 1-4 (it corresponds to the operation gestalt 2), Co-catalyst Pt was added and the exposure of the light was set to other one half. Moreover, in example of comparison 2-A, it replaced with the Ti-O-N layer, and adopted TiO two-layer. [0058] Hydrophilic ability (contact angle) and abrasion resistance are shown in Table 2. While hydrophilic ability was hit and hit it to the fluorescent lamp (however, wavelength of 400nm or less cut) indoors after producing hydrophilic material here, the contact angle value of water after 20 day passes estimated. Moreover, abrasion resistance performed 1000 Taber abrasion tests of 200g load, made O the case where a subsequent overcast-ized value did not have degradation of 5% or less and hydrophilicity, and made except [ it ] x.

[0059]

[Table 2]

番号	実施形態 触媒層 透光性蓄水 物質層	接触角	耐摩耗性
実施例2-1	TiON SiO <sub>2</sub> (20nm)	5度以下	○
実施例2-2	TiON SiO <sub>2</sub> (50nm)	5度以下	○
実施例2-3	TiON SiO <sub>2</sub> (100nm)	5度以下	○
実施例2-4 (Pt担持)	TiON SiO (20nm)	5度以下	○
比較例2-A	TiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (20nm)	15度	○

In an example 2-1 to 2-4, hydrophilic ability is not maintained in the conventional anatase titania of the example of comparison, and the combination of SiO2 to sufficient hydrophilic ability being maintained under light irradiation so that clearly from Table 2. The examination was satisfied about abrasion resistance.

[0060] Moreover, with a hydrophilic material of the example 2-4 which it was made Pt thickness, \*\*\*\*(ed) 0.2nm, and was further formed 20nm of SiO layers on the Ti-O-N layer, the irradiation quantity of light of the light showed the same hydrophilic ability also one half of examples 2-1.

[0061] In this example, although the composition ratio of 2 was mentioned 31O67Ns of Ti of hyperoxia, a composition ratio is not restricted to this. That is, even if it is reduction composition like [ 37O67Ns of Ti ] 2, light operation of this invention is realizable.

[0062] The "example 3" example 3 is the hydrophilic material corresponding to the operation gestalt 5 shown in drawing 5. It is a hydrophilic material which formed sequential for the Ti-O-S layer and the titanium oxide layer on the ceramic substrate, is a translucency and formed the SiO two-layer of effusion nature on it further. Layer thickness is 200nm, 50nm, and 20nm, respectively. In the example 3, even if it irradiated the light 400nm or more for 1 hour and left [ more than ] it in the dark place after that on the 10th, the hydrophilic property of five or less contact angles of water was held. On the other hand, in conventional titanium oxide and the layered product of SiO2, it became 20 degrees or more.

[0063] The "example 4" example 4 is equivalent to the operation gestalt 7, formed the Ti-Cr-O-N layer on the silica-glass board, and formed SiO two-layer on it further. Layer thickness is 200nm and 20nm, respectively. Moreover, composition of an Ti-Cr-O-N layer is N1.5at% Cr3at%. In this example, the hydrophilic property of five or less contact angles was maintained also by the light 450nm or more.

[0064]

[Effect of the Invention] As explained above, a hydrophilic material of this invention answers also by the light, presents a photocatalyst function, and hydrophilicity-izes a front face. Therefore, also not only in the outdoors but in in the car which are ultraviolet radiation / which are not or it is few / the interior of a room or in the car ], a hydrophilic property is discovered by the lights, such as a fluorescent lamp and a lamp. Consequently, dirt prevention and fog resistance can be presented stably. Moreover, since an Ti-O-N or Ti-O-S system is the TiO2 base, it can be chemically used for stability for a long period of time like other stable photocatalyst semiconductor materials (CdS, WO3, Fe2 O3, ZnO, etc.), without being eluted by acid alkali.

[0065] Moreover, material SiO2, SiO, etc. of effusion nature are hard also in degree of hardness, and its mechanical strengths of the layer itself, such as abrasion resistance, also improve.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the composition of the operation gestalt 1.

[Drawing 2] It is drawing showing the composition of the operation gestalt 2.

[Drawing 3] It is drawing showing the composition of the operation gestalt 3.

[Drawing 4] It is drawing showing the composition of the operation gestalt 4.

[Drawing 5] It is drawing showing the composition of the operation gestalt 5.

[Drawing 6] It is drawing showing the composition of the operation gestalt 6.

[Drawing 7] It is drawing showing the composition of a sputtering system.

[Description of Notations]

11 A base material, 12 A compound layer, 13 A co-catalyst, 14 A photocatalyst matter layer, 15 An effusion matter layer, 16 TiO<sub>2</sub> crystal layer.

---

[Translation done.]



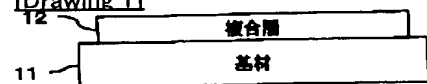
\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

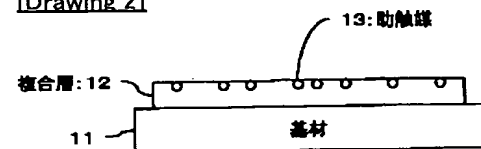
DRAWINGS

[Drawing 1]



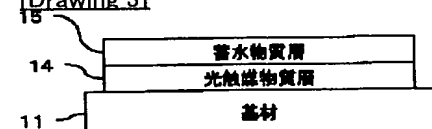
実施形態1の構成

[Drawing 2]



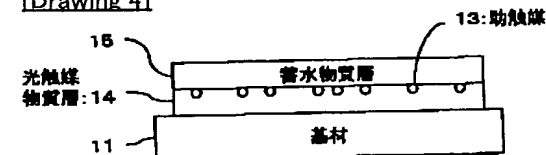
実施形態2の構成

[Drawing 3]



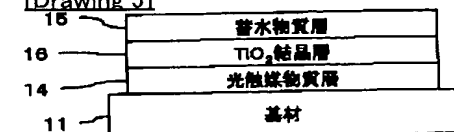
実施形態3の構成

[Drawing 4]



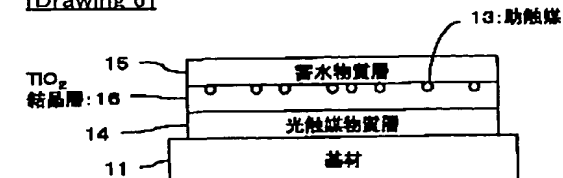
実施形態4の構成

[Drawing 5]



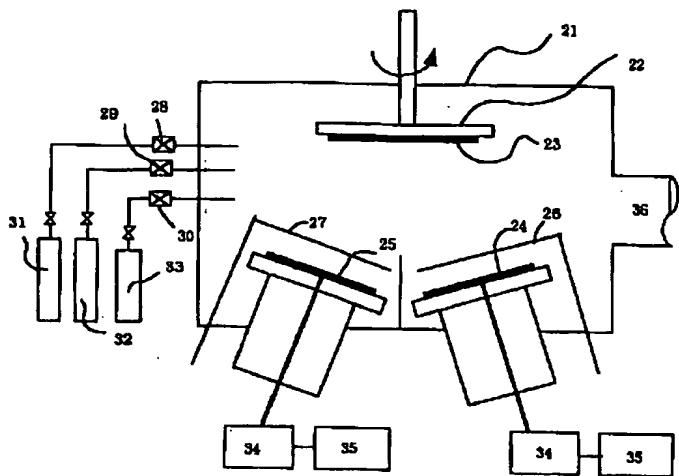
実施形態5の構成

[Drawing 6]



実施形態6の構成

[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-207082  
(P2001-207082A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 G 0 6 9
B 0 1 J 27/24		B 0 1 J 27/24	M 4 J 0 3 8
35/02		35/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-17634 (P2000-17634)

(22) 出願日 平成12年1月26日 (2000.1.26)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 大脇 健史

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 森川 健志

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

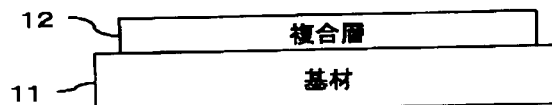
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性材料

(57) 【要約】

【課題】 可視光で応答する実用的な光触媒性の親水材料を得る。

【解決手段】 基板11上に、Ti-O-NまたはTi-O-S構造の光触媒物質の膜を形成し、その後SiO<sub>2</sub>等からなる蓄水物質を混合することで、複合層12を形成する。酸化チタンに窒素またはイオウをドーピングすることにより、紫外線より長波長の可視光をも吸収して、電子と正孔を生成することが可能となる。これらの生成した電子と正孔は、蓄水性物質に含まれる水と反応して、水酸イオン等を形成し、材料表面に親水性の水酸基を形成する。この生成した水酸基は、水に対して非常に濡れやすい状態を形成し、親水性を発現する。



実施形態1の構成

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子を配してなる光触媒物質と、蓄水性を有する蓄水性物質と、を含み、基板上に層を形成し得る親水性材料。

【請求項2】 酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をイオウ原子で置換、酸化チタン結晶の格子間にイオウ原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界にイオウ原子を配してなる光触媒物質と、蓄水性を有する蓄水性物質と、を含み、基板上に層を形成し得る親水性材料。

【請求項3】 請求項1または2に記載の親水性材料において、前記蓄水性物質は、少なくとも酸化シリコンを含む親水性材料。

【請求項4】 請求項1または2に記載の親水性材料において、前記光触媒物質と蓄水性物質とは複合されて1つの複合層に形成されている親水性材料。

【請求項5】 請求項4に記載の親水性材料において、前記複合層の表面近傍に、Pt、Pd、Ni、RuO<sub>x</sub>、NiO<sub>x</sub>、SnO<sub>x</sub>のうちの少なくとも1種の助触媒物質を担持させた親水性材料。

【請求項6】 請求項1または2に記載の親水性材料において、光触媒物質と蓄水性物質とは、それぞれ層状に形成され、これらが積層されている親水性材料。

【請求項7】 請求項6に記載の親水性材料において、光触媒物質層と蓄水性物質層との境界領域に、Pt、Pd、Ni、RuO<sub>x</sub>、NiO<sub>x</sub>、SnO<sub>x</sub>のうちの少なくとも1種の助触媒物質を担持させた親水性材料。

【請求項8】 請求項6に記載の親水性材料において、前記光触媒物質層と、蓄水性物質層との間に酸化チタンからなる層を有する親水性材料。

【請求項9】 Ti、Zn、Snの中から少なくとも1種選択された第1物質と、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pt、Pdの中から少なくとも1種選択された第2物質と、これらの複合酸化物の酸素サイトの一部を窒素原子またはイオウ原子で置換、複合酸化物の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは複合酸化物の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配してなる光触媒物質と、蓄水性を有する蓄水性物質と、を含み、基板上に層を形成し得る親水性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光で光触媒反応を生起して親水性を発揮する親水性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光触媒材料として、TiO<sub>2</sub>（酸化チタン：チタニア）、CdS（硫化カドミウム）、WO<sub>3</sub>（三酸化タングステン）、ZnO（酸化亜鉛）等、数多くのものが知られている。これらの光触媒材料は、光を吸収して電子と正孔を生成する。従って、それらの酸化・還元反応により表面に、抗菌性、防汚性、防曇性等を付与できる。ここで、現在まで、光触媒として実用化されているものは、TiO<sub>2</sub>のみである。これは、TiO<sub>2</sub>が、毒性および材料自体の安定性（耐酸性、耐アルカリ性等）の観点で他の材料に比べ優れているからである。また、酸化チタンの中では、アナターゼ構造の方がより光触媒活性が高いということで多く使用されている。例えば、特許2756474号公報、2865065号公報等においては、基本的に、このアナターゼ型チタニアと蓄水性（親水性）のシリカ（SiO<sub>2</sub>）とを複合したり、積層したりして、親水性を実現している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、チタニアは、吸収できる光が紫外光に限られており、太陽光や蛍光灯光などを効率的に利用することができないという問題があった。すなわち、アナターゼ型酸化チタンのバンドギャップが約3.2eVで、380nm以下の波長の紫外線でのみ光触媒活性を呈する。このため、太陽光の下では若干は活性があるものの、約400nm～800nmの可視光では活性がなく、蛍光灯やランプが利用されている室内や車内では十分な親水の効果を得ることは全く困難であった。

【0004】この欠点を改良した酸化チタンとしては、特開平9-262482号公報に記載されたものが知られている。この公報では、チタニアに、Cr（クロム）、V（バナジウム）などの金属をイオン注入して、可視域でも光吸収し光触媒動作を可能にしている。しかし、Cr、V等のドーピングについては、1970年代前半から数多くの報告があるが、これらの報告では可視光での動作が可能になったとはしていなく、特開平9-262482号公報は、Cr、V等のドーピングの手法をイオン注入という特別なものとすることで、可視光における動作を可能としたものである。

【0005】そして、イオン注入法は半導体産業において一般化された方法ではあるが、装置が大がかりで運転コストも非常に高く、汎用性の光触媒の製造にそのまま適用することは難しい。

【0006】また、特開平10-310653号公報では、WO<sub>3</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の光半導体材料を用いて、可視

域でも光吸収し光触媒動作を可能にした親水性部材が提案されている。しかし、ここで提案されている材料は、化学的な安定性がなく、酸性またはアルカリ性の溶液によって溶出し、実用性に乏しい。

【0007】本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、可視光で機能する光触媒性の親水材料であって、実用的なものを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換、酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子を配してなる光触媒物質と、蓄水性を有する蓄水性物質と、を含み、基板上に層を形成し得ることを特徴とする。

【0009】また、本発明は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部をイオウ原子で置換、格子間にイオウ原子をドーピング、あるいは多結晶集合体の粒界にイオウ原子を配してなる光触媒物質と、蓄水性を有する蓄水性物質と、を含み、基板上に層を形成し得ることを特徴とする。

【0010】酸化チタンに窒素またはイオウをドーピングすることにより、酸素が支配する半導体の価電子帯が影響を受け、 $TiO_2$  酸化物のバンドギャップの内側に新しいエネルギー準位が形成され、バンドギャップが狭くなる。その結果、紫外線より長波長の可視光をも吸収して、電子と正孔を生成することが可能となる。これらの生成した電子と正孔は、蓄水性物質に含まれる水と反応して、水酸イオン等を生成する。この生成した水酸基は、光触媒性物質および蓄水性物質の表面に水に対して非常に濡れやすい状態を形成し、親水性を発現する。さらに、生成した電子と正孔は、表面に付着した有機物を分解する。また、本発明の光触媒性物質は、化学的に安定な  $TiO_2$  をベースに使用しているので、耐環境性を有している。

【0011】また、前記蓄水性物質は、少なくとも酸化シリコンを含むことが好適である。酸化シリコンは、蓄水性物質であり、親水性を改善できるだけでなく、硬度的にも硬く、層自体の耐摩耗性等の機械的強度も向上する。

【0012】また、前記光触媒物質と蓄水性物質とは複合されて1つの複合層に形成されてもよいし、それぞれ層状に形成されこれらが積層されていてもよい。いずれの構成においても、光触媒物質と蓄水性物質の相乗作用により十分な親水性能を得ることができる。

【0013】また、前記複合層の表面近傍に、Pt、Pd、Ni、 $RuO_x$ 、 $NiO_x$ 、 $SnO_x$  のうちの少なくとも1種の助触媒物質を担持させたり、光触媒物質層と蓄水性物質層との境界領域に、Pt、Pd、Ni、 $RuO_x$ 、 $NiO_x$ 、 $SnO_x$  のうちの少なくとも1種の助触媒物質を担持させることが好適である。

【0014】これら助触媒は、電子または正孔を捕捉する機能を有する。従って、これを配置することによって、電子と正孔の再結合を防止することができ、光触媒機能の劣化を防止することができる。

【0015】前記光触媒物質層と、蓄水性物質層との間に酸化チタンからなる層を有することが好適である。酸化チタンは親水性を発揮するのに非常に好適な物質であり、酸化チタンの層を含むことによって、親水性の向上を図ることができる。

【0016】また、本発明は、Ti、Zn、Snの中から少なくとも1種選択された第1物質と、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pt、Pdの中から少なくとも1種選択された第2物質と、これらの複合酸化物の酸素サイトの一部を窒素原子またはイオウ原子で置換、複合酸化物の格子間に窒素原子またはイオウ原子をドーピング、あるいは複合酸化物の多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウ原子を配してなる光触媒物質と、蓄水性を有する蓄水性物質と、を含み、基板上に層を形成し得ることを特徴とする。

【0017】光触媒物質としては、チタニアだけでなく  $ZnO$ 、 $SnO_x$  も利用することができ、これらについても窒素またはイオウおよびV、Cr等の遷移金属をドーピングすることにより半導体の伝導帯ならびに価電子帯が影響を受け、金属酸化物のバンドギャップの内側に新しいエネルギー準位が形成され、バンドギャップが狭くなる。従って、吸収する光を長波長側にシフトすることができ、可視光を動作光としてより好適な親水性能を発揮することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】「実施形態1」図1は実施形態1の構成を示す図である。基材11の表面に、光触媒物質と蓄水性物質の複合層12が形成されている。この複合層12は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部を窒素またはイオウで置換した  $Ti-O-N$  または  $Ti-O-S$  構成を有し、可視光域において光触媒作用を発現する光触媒物質と、 $SiO_2$ 、 $SiO$  等の蓄水性物質とを複合した複合層であり、親水性を示す。

【0019】基材11には、板ガラス、セラミックス基板等が使用できる。また、複合層12を構成する光触媒物質は、酸化チタン ( $TiO_2$ ) 結晶の酸素サイトの一部が窒素またはイオウで置換された構造を基本的に有している。なお、酸化チタン結晶の格子間に窒素またはイオウがドーピングされた構造や多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウが配された構成でもよく、これらが混在していてもよい。

【0020】しかし、Tiと、NまたはSとは、直接の化学結合を有している。例えば、 $Ti-O-N$  においては、Mg-K $\alpha$  X線を用いたXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) による窒素Nの1s殻の測定結果に

において窒素原子は、396～397 eV付近にTi-N結合に由来するピークを示す。

【0021】また、Ti-O-NまたはTi-O-Sの組成比は、 $0 < (N \text{ または } S) < 13\%$ である。酸化チタン結晶はルチルでもアナターゼでもよい。また、蓄水物質は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の水が吸着しやすい材料であり、構造は結晶性でも無定型でもかまわない。

【0022】これらの光触媒物質および蓄水物質を複合して基材11の表面に複合層12を形成する。ここで、複合する比率は、光触媒物質および蓄水物質がともに含まれていればよく、さらには光触媒物質が、5～95%含まれていればよい。なお、複合層12を形成するとき、光触媒物質の結晶性が保持される必要がある。

【0023】特に、本実施形態の親水材料をミラーや窓ガラス等可視光の透過する用途に適用する場合、光触媒物質は可視光を一部吸収するので、蓄水物質に $\text{SiO}_2$ 等の透明な材料を使用し、層厚および複合比率によって、透明性および着色性を調整することが好ましい。

【0024】次に、実施形態1の製造方法の一例であるTi-O-Nと $\text{SiO}_2$ の複合層12の場合について説明する。

【0025】まず、結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子をアンモニア雰囲気下での700℃熱処理によって、窒素をドーピングする。その微粒子と無機バインダーのコロイダルシリカを混合し、溶媒として水とエタノールを用いて塗布液を作製する。この溶液を基材11の表面に、塗布、スプレーまたはディッピングすることによって複合層12を形成する。その後室温乾燥後、150℃の熱処理を行い安定化させる。

【0026】また、Ti-O-N微粒子は、ゾルゲル法その他微粒子作製法において、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部が窒素原子で置換されるような方法であれば、どのような方法で作製してもよい。

【0027】イオウ導入の場合も同様である。ただし、窒素やイオウが酸素と結合した状態、例えば $\text{NO}_3$ 、 $\text{SO}_3$ のような結合状態だけで酸化チタンに混入しても本発明のような可視光応答性は発現できない。

【0028】上記のようにして作製される本実施形態の複合層12は、紫外光だけでなく400 nm以上の波長の可視光入射によっても光触媒機能が発現し、表面が親水化する。さらに、その結果、汚れ防止および防曇性を安定に維持することができる。しかも、イオン注入のような高価な方法ではないので、安価に製造することができる。

【0029】したがって、本発明の可視光応答親水材料は、建築用のガラス板材、ミラー、車両用の板ガラス、ミラー等、特に室内、車内の紫外線があたらない環境でも、可視光照射によって親水性を発揮できる用途に利用できる。

【0030】「実施形態2」図2は、実施形態2の構成を示す図である。この実施形態2では、実施形態1の構成に、Pt、Pd、Ni、 $\text{RuO}_x$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{SnO}_x$ のいずれか一種以上を助触媒13を担持した構成を有する。助触媒13により、紫外光だけでなく可視光に対する光触媒活性が向上する。これは、基本的に、これらの助触媒が電子または正孔を捕捉する機能を有しており、光触媒反応によって生成された電子、正孔の再結合が防止されることによる。

【0031】「実施形態3」図3は実施形態3の構成を示す図である。基材11の表面には、光触媒物質層14が形成されている。この光触媒物質層14は、酸化チタン結晶に、酸素のサイトの一部を窒素またはイオウで置換したTi-O-NまたはTi-O-S構成を有し、可視光域において光触媒作用を発現する。この光触媒物質層14の上には、 $\text{SiO}_2$ 等の光を透過しかつ蓄水性の蓄水物質層15が形成されている。

【0032】光触媒物質層14は、実施形態1の光触媒物質で構成されており、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部が窒素またはイオウで置換された構造を基本的に有している。なお、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )結晶の格子間に窒素またはイオウがドーピングされた構造や多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウが配された構成でもよく、これらが混在していてもよい。

【0033】また、Ti-O-NまたはTi-O-Sの組成比は、 $0 < (N \text{ または } S) < 13\%$ である。酸化チタン結晶はルチルでもアナターゼでもよい。また、透光性かつ蓄水物質層15は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の可視光を透過し（紫外線は透過してもしないでもよい）、かつ、水が吸着しやすい材料である。構造は結晶性でも無定型でもかまわない。また、図3に示されるような均質な層でなくともよく、凹凸があってもかまわない。なお、可視に対し透光性である必要は、光触媒物質層14において光触媒反応をおこすためである。この透光性かつ蓄水物質層15の層厚は、光触媒物質層14において生成した電子と正孔が移動できる距離と関係する。すなわち、2 nm以上かつ100 nm以下が好適である。

【0034】次に、実施形態3の製造方法の一例について説明する。ここでは、スパッタリング法を用いた方法について示す。ガラス板等の用意した基材11表面を洗浄し、スパッタリング装置の真空チャンバー内に $\text{TiO}_2$ ターゲットおよび $\text{SiO}_2$ ターゲットとともにセットし、真空排気する。所定の真空度まで排気した後、Ar等の不活性ガスおよび窒素ガスを導入し、(Ar +  $\text{N}_2$ )プラズマ中で $\text{TiO}_2$ ターゲットをスパッタし、基材表面にTi-O-N層を形成する。その後、真空チャンバー内もしくは一旦空気中に取り出した後、窒素雰囲気中において、例えば550℃で熱処理する。この熱処理によって、光触媒物質層14を結晶化させる。もし

て、結晶化した光触媒物質層14が形成された基材11上に、スパッタリング装置内において、(Ar+O<sub>2</sub>)プラズマ中で、SiO<sub>2</sub>ターゲットをスパッタし、透光性かつ蓄水物質層15であるSiO<sub>2</sub>層等を形成する。

【0035】また、この積層構造である実施形態3を、ゾルゲル法等別の手法によって作製してもよい。イオウ導入の場合も同様である。ただし、窒素やイオウが酸素と結合した状態、例えばNO<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>のような結合状態だけで酸化チタンに混入しても本発明のような可視光応答性は発現できない。

【0036】上記のようにして作製される本発明は、紫外光だけでなく400nm以上の波長の可視光入射によっても光触媒機能が光触媒物質層14において発現し、透光性かつ蓄水物質層15の表面が親水化する。さらに、その結果、汚れ防止および防曇性を安定に維持することができる。また、表面が透光性かつ蓄水物質層15であるので、材料としてSiO<sub>2</sub>、SiOのようなかたい材料を選べば、耐磨耗性等がさらに向上する。

【0037】「実施形態4」図4は、実施形態4の構成を示す図である。この実施形態4では、実施形態3の構成において、Pt、Pd、Ni、RuO<sub>x</sub>、NiO<sub>x</sub>、SnO<sub>x</sub>のいずれか一種類以上の助触媒13を光触媒物質層14上に担持した構成を示す図である。助触媒13により、紫外光だけでなく可視光に対する光触媒活性が向上する。

【0038】「実施形態5」図5は実施形態5の構成を示す図である。基材11の表面には、光触媒物質層14が形成されている。この光触媒物質層14の上に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)結晶層16を形成し、さらにその上にSiO<sub>2</sub>等の可視光を透過しかつ蓄水性の物質層15を形成する。

【0039】光触媒物質層14は、酸化チタン結晶の酸素サイトの一部が窒素またはイオウで置換したTi-O-NまたはTi-O-S構成を有し、可視光域において光触媒作用を発現する。なお、TiO<sub>2</sub>結晶の格子間に窒素またはイオウがドーピングされた構造や多結晶集合体の粒界に窒素原子またはイオウが配された構成でもよく、これらが混在していてもよい。また、Ti-O-NまたはTi-O-Sの組成比は、0<(NまたはS)<13%である。酸化チタン結晶はルチルでもアナターゼでもよい。

【0040】酸化チタン結晶層16は、アナターゼまたはルチル型結晶構造である。また、光触媒物質層14と酸化チタン結晶層16は図5では積層構造を図示しているが、両者の界面は明確でなくてもよい。つまり、基材11に近いほど窒素またはイオウが増加していく構造でもよい。透光性かつ蓄水物質層15は、SiO<sub>2</sub>、SiO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の可視光または紫外光が一部透過し、水の吸着性材料である。構造は結晶性でも無定型でもかまわない。また、禁制帯幅がチタニアの3.2eVより小

さくても大きくてもかまわない。ただし、透光性である必要はある。これは、光触媒物質層14において可視光を吸収し、TiO<sub>2</sub>結晶層16で触媒反応をおこすためである。また、この透光性かつ蓄水物質層15の層厚は、光触媒物質層14において生成した電子と正孔が移動できる距離と関係する。すなわち、2nm以上かつ100nm以下が好適である。

【0041】「実施形態6」図6は、実施形態6の構成を示す図である。この実施形態6では、実施形態5の構成において、Pt、Pd、Ni、RuO<sub>x</sub>、NiO<sub>x</sub>、SnO<sub>x</sub>のいずれか一種類以上の助触媒13を光触媒物質層14上に担持した構成を示す図である。助触媒13により、紫外光だけでなく可視光に対する光触媒活性が向上する。

【0042】「実施形態7」実施形態7は、実施形態1~6の構成において、可視光域において光触媒作用を発現する光触媒物質をM<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-O-NまたはM<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-O-S(M<sub>1</sub>=Ti, Zn, Sn; M<sub>2</sub>=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt, Pd)結晶層とすることによって、さらに、可視光吸収領域を長波長化し、光触媒特性を向上させた親水性材料である。

【0043】ここで、M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-O-NまたはM<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-O-S構造は、基本的にM<sub>1</sub>-Oの結晶構造において、M<sub>1</sub>のサイトの一部がM<sub>2</sub>原子に、また酸素原子サイトの一部が窒素またはイオウで置換された構造である。このように、カチオンの一部がM<sub>2</sub>に、また酸素格子の一部が窒素原子またはイオウに置換されることにより、両者の複合相互作用により、結晶構造が安定化し、さらに600nm程度の波長までの可視光が吸収できるバンド構造となる。

【0044】M<sub>2</sub>の添加量は、0<M<sub>2</sub><5%である。また、NまたはSの添加量は、0<(NまたはS)<13%である。

【0045】

【実施例】「実施例1」実施例1は実施形態1に対応する親水性材料である。ソーダ石灰ガラス基板上に、光触媒物質と、蓄水性のSiO<sub>2</sub>とを複合した複合層を形成する。ここで、光触媒物質は、酸化チタン結晶の酸素のサイトの一部を窒素で置換したTi-O-N構成を有し、可視光域において光触媒作用を発現する。

【0046】以下にその製造方法の一例を示す。ソーダ石灰ガラス板を基材として用意し、通常の水洗浄、有機洗浄を行った。一方、市販品のアナターゼ型結晶性酸化チタン粉末をアンモニア雰囲気700℃で熱処理し、窒素を含有させた酸化チタン粉末を作製した。この粉末を例えば無機バインダとしてコロイダルシリカを用い、溶媒として水とエタノールを用いて塗布溶液とした。この塗布溶液を、前記基材に塗布し、乾燥させ150℃の空气中熱処理を実施した。塗布方法としてスプレー法また

はディッピングコート法を用いた。膜厚として、200～400nm塗布した。

【0047】次に、本実施例の親水性能および耐摩耗性の特性について、比較例とともに評価した。すなわち、実施例1-1～1-3として光触媒物質であるTi-O-N (TiON)と蓄水物質であるSiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>)の割合を変更したものを試験し、実施例1-4 (実施形態2に対応する)では、助触媒Ptを加え可視光の照射量を他の1/2にした。また、比較例1-Aは、TiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の複合層であり、その他の条件は実施例1-1～1-3と同一とした。

番号	実施形態		接触角	耐摩耗性
	光触媒	蓄水物質		
実施例1-1	TiON (50%)	SiO <sub>2</sub> (50%)	5度以下	○
実施例1-2	TiON (30%)	SiO <sub>2</sub> (70%)	5度以下	○
実施例1-3	TiON (70%)	SiO <sub>2</sub> (30%)	5度以下	○
実施例1-4 (Pt担持)	TiON (50%)	SiO <sub>2</sub> (50%)	5度以下	○
比較例1-A	TiO <sub>2</sub> (50%)	SiO <sub>2</sub> (50%)	16度	×

この表1からも明らかなように、実施例1-1～1-3においては、十分な親水性能が可視光照射のもとで維持され、かつ耐摩耗性も有している。これに対し、比較例の従来のアナターゼチタニア (TiO<sub>2</sub>)とSiO<sub>2</sub>の組み合わせでは親水性能が維持されず、耐摩耗性についても、満足しなかった。

【0050】さらに、Pt膜厚にして0.2nm担持し、Ti-O-Nが50%、SiO<sub>2</sub>が50%とした実施例1-4の親水性材料では、可視光の照射光量が実施例1-1の1/2でも、実施例1-1～1-3と同様の親水および耐摩耗性能を示した。

【0051】「実施例2」実施例2は実施形態3に対応する親水性材料である。SiO<sub>2</sub>ガラスまたはホウケイ酸ガラス基材上に、Ti-O-N構成を有し、可視光域において光触媒作用を発現する光触媒物質層を形成し、さらにその上に透光性かつ蓄水性のSiO<sub>2</sub>またはSiO層を形成した親水性材料である。

【0052】以下に、その製造方法の一例について説明する。本例では、マルチターゲットスパッタリング装置を用いて作製した例を示す。

【0053】図7には、スパッタリング装置の概略図を示す。21はチェンバ本体、22は基板ホルダ、23は基材、24はTiO<sub>2</sub>ターゲット、25はSiO<sub>2</sub>ターゲット、26および27はターゲットシャッタ、28、29および30はAr等の不活性ガス、窒素ガスおよび酸素ガスのバリアブルリークバルブ、31はArなどの不活性ガスボンベ、32は窒素ガスボンベ、33は酸素ガ

【0048】表1には、それぞれの実施例の親水性能 (接触角)および耐摩耗性を示す。ここで、親水性能は、親水性材料を作製後、室内にて蛍光灯 (ただし、波長400nm以下の光をカット) にあてながら20日経過した後の水の接触角値で評価した。また、耐摩耗性は200g荷重のテーバー摩耗試験1000回を行い、その後の曇化値が5%以下かつ、親水の劣化がない場合を○とし、それ以外を×とした。

【0049】

【表1】

スポンベ、36は真空排気口、34および35はマッチングボックス、RF電源である。

【0054】SiO<sub>2</sub>ガラスまたはホウケイ酸ガラス基板を表面洗浄し、基材とした。まず、基板ホルダ22に基材をセットし、10<sup>-5</sup>Pa台までチェンバ本体21を36の真空排気口を通して真空排気した。ボンベ31、32からバリアブルリークバルブ28および29を介してチェンバ本体21にArと窒素ガスを導入した。この時の窒素の比率は40%で、5×10<sup>-1</sup>Paの圧力まで導入した。そこで、TiO<sub>2</sub>ターゲット24にマッチングボックス34を介してRF電源35からRF電力を供給し、RF放電させた。規定の時間シャッタ26を開けてTi-O-N層をスパッタ成膜し、放電を止め、Arと窒素の混合ガスを排気した。

【0055】その後、基材を550℃の温度で熱処理し、Ti-O-N層を結晶化させた。次に、31および33のボンベからバリアブルリークバルブ28および30を介してチェンバ本体21にArと酸素を導入した。この時の酸素の比率は5%で、5×10<sup>-1</sup>Paの圧力まで導入した。そこで、SiO<sub>2</sub>ターゲット25にマッチングボックス34を介してRF電源35からRF電力を供給し、RF放電させた。規定の時間シャッタ27を開けてSiO<sub>2</sub>層をスパッタ成膜し、放電を止め、Arと酸素の混合ガスを排気した。

【0056】Ti-O-N層の組成はTi<sub>31</sub>O<sub>67</sub>N<sub>2</sub>、膜厚100nmで、SiO<sub>2</sub>層の膜厚は20nmとした。なお、SiO層を形成する場合は、SiO<sub>2</sub>ターゲ



ットの代わりにSiOターゲットを設置して行った。

【0057】次に、本実施例2-1～2-4の親水性能および耐摩耗性の特性について、比較例とともに評価した。なお、実施例2-1～2-3では蓄水物質層であるSiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>)層の厚みを変更したものを試験し、実施例1-4 (実施形態2に対応する)では、助触媒Ptを加え可視光の照射量を他の1/2にした。また、比較例2-AではTi-O-N層に代えTiO<sub>2</sub>層を採用した。

【0058】表2には、親水性能 (接触角) および耐摩

耗性を示す。ここで、親水性能は、親水材料を作製後、室内にて蛍光灯 (ただし、波長400nm以下をカット) にあてながら20日経過した後の水の接触角値で評価した。また、耐摩耗性は200g荷重のテーバー摩耗試験1000回を行い、その後の曇化値が5%以下かつ、親水の劣化がない場合を○とし、それ以外を×とした。

【0059】

【表2】

番号	実施形態 触媒層	透光性蓄水 物質層	接触角	耐摩耗性
実施例2-1	TiON	SiO <sub>2</sub> (20nm)	5度以下	○
実施例2-2	TiON	SiO <sub>2</sub> (50nm)	5度以下	○
実施例2-3	TiON	SiO <sub>2</sub> (100nm)	5度以下	○
実施例2-4 (Pt担持)	TiON	SiO (20nm)	5度以下	○
比較例2-A	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (20nm)	15度	○

表2からも明らかなように、実施例2-1～2-4においては、十分な親水性能が、可視光照射のもとでは維持されるのに対し、比較例の従来のアナターゼチタニアとSiO<sub>2</sub>の組み合わせでは親水性能が維持されない。耐摩耗性については、試験を満足した。

【0060】また、Ti-O-N層上に、Pt膜厚にして0.2nm担持し、さらにSiO層20nm形成した実施例2-4の親水性材料では、可視光の照射光量が実施例2-1の1/2でも、同様の親水性能を示した。

【0061】本実施例では酸素過剰のTi<sub>31</sub>O<sub>67</sub>N<sub>2</sub>の組成比を挙げたが組成比はこれに限らない。すなわちTi<sub>37</sub>O<sub>67</sub>N<sub>2</sub>のように還元組成であっても本発明の可視光動作が実現できる。

【0062】「実施例3」実施例3は、図5に示した実施形態5に対応する親水材料である。セラミックス基板上に、Ti-O-S層、酸化チタン層を順次を形成し、さらにその上に透光性かつ蓄水性のSiO<sub>2</sub>層を形成した親水性材料である。層の厚さはそれぞれ、200nm、50nm、20nmである。実施例3では、400nm以上の可視光を1時間照射し、その後、暗所に10日以上放置しても、水の接触角5度以下の親水性を保持した。一方、従来の酸化チタン、SiO<sub>2</sub>の積層体では20度以上となった。

【0063】「実施例4」実施例4は、実施形態7に対応するものであり、シリカガラス板上に、Ti-Cr-O-N層を形成し、さらにその上にSiO<sub>2</sub>層を形成し

た。層の厚さは、それぞれ200nm、20nmである。また、Ti-Cr-O-N層の組成は、Cr3at%、N1.5at%である。本実施例では、450nm以上の可視光によっても接触角5度以下の親水性を維持した。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の親水性材料は、可視光によっても応答し、光触媒機能を呈し、表面を親水化する。したがって、屋外だけでなく、紫外光の少ないまたはない室内や車内においても、蛍光灯やランプ等の可視光によって親水性を発現する。その結果、汚れ防止および防曇性を安定に呈することができる。また、Ti-O-NまたはTi-O-S系はTiO<sub>2</sub>ベースであるので、化学的に安定であり、他の光触媒半導体材料 (CdS, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO等) のように、酸アルカリによって溶出することなく、長期間安定に使用できる。

【0065】また、蓄水性の材料SiO<sub>2</sub>やSiO等は硬度的にも硬く、層自体の耐摩耗性等の機械的強度も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態1の構成を示す図である。

【図2】 実施形態2の構成を示す図である。

【図3】 実施形態3の構成を示す図である。

【図4】 実施形態4の構成を示す図である。

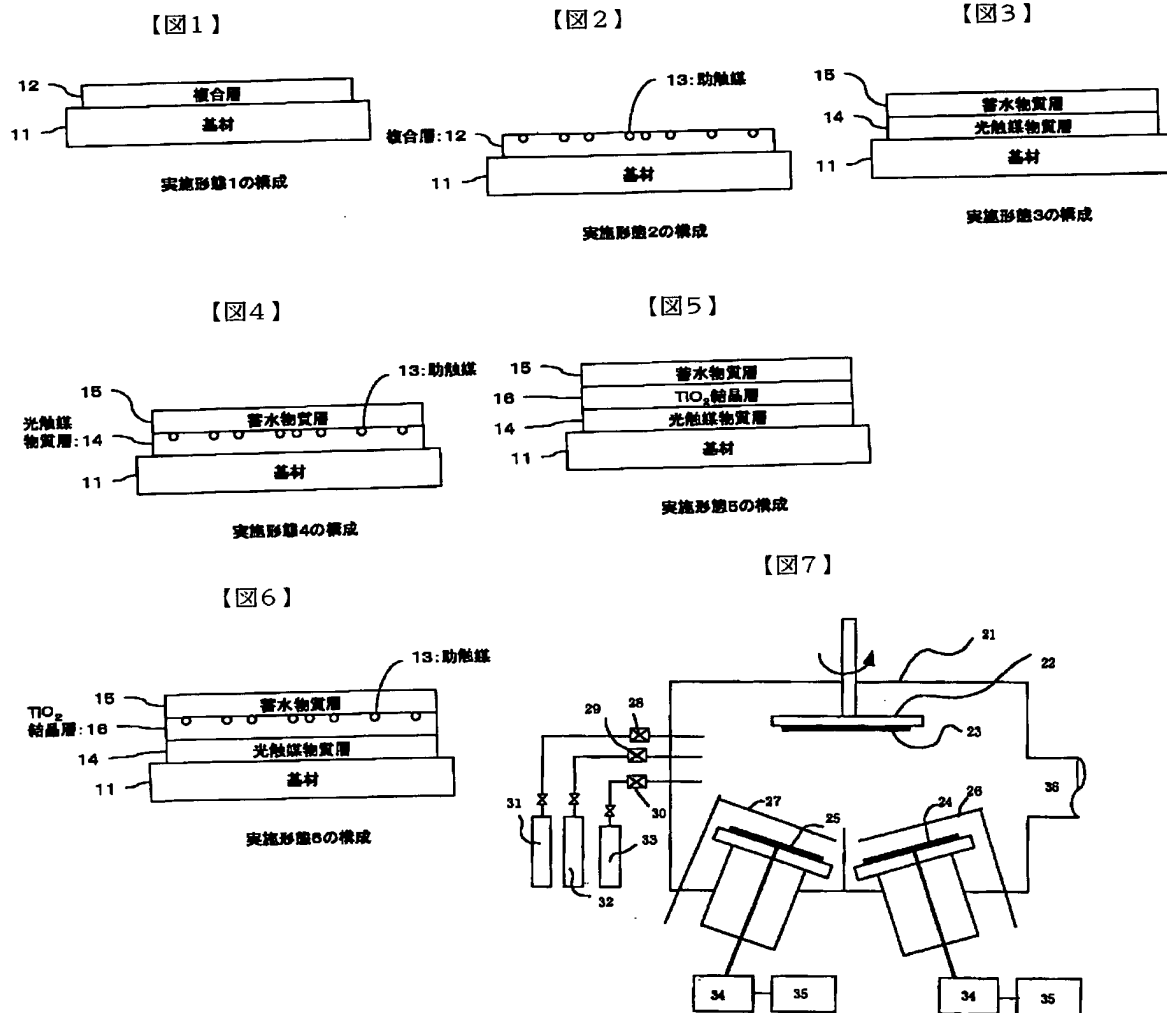
【図5】 実施形態5の構成を示す図である。

【図6】 実施形態6の構成を示す図である。

【図7】 スパッタリング装置の構成を示す図である。

【符号の説明】

11 基材、12 複合層、13 助触媒、14 光触媒物質層、15 蓄水物質層、16  $\text{TiO}_2$  結晶層。



フロントページの続き

- (72)発明者 旭 良司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 志賀 孝広  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA02A BA02B BA04A  
BA04B BA13B BA48A BB02A  
BB04A BB06A BB20A BB20B  
BC22A BC31A BC35A BC50A  
BC50B BC54A BC58A BC62A  
BC64A BC66A BC68A BC70A  
BC71A BC72A BC73A BC74A  
BC75A BD02A BD02B BD06A  
BD06B BD08A BD08B EA07  
EB15Y EC28 ED02 EE06  
4J038 AA011 HA066 HA211 HA216  
HA441 KA04 NA06 PA07